

⑫ 公開特許公報(A) 平1-217007

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月30日

C 08 F 8/20
10/00

MGS

7311-4J

審査請求 未請求 請求項の数 99 (全11頁)

⑭ 発明の名称 エチレンの末端官能化低分子量ポリマー

⑰ 特 願 平1-185

⑱ 出 願 昭64(1989)1月5日

優先権主張 ⑳ 1988年2月23日㉑ 米国(US)㉒ 07/159,143

⑳ 発 明 者 シュリニバス ビー. アメリカ合衆国、ミズリー州 63123、セントルイス、ハ
サネダーードスクラップル ドライブ 7473 デイー

㉑ 発 明 者 ミカエル アイ. ナイ アメリカ合衆国、ミズリー州 63130、セントルイス、コ
マンーネル 8010

㉒ 出 願 人 ベトロライト コーポ アメリカ合衆国、ミズリー州、63119、セントルイス、マ
レーションーシヤル アベニュー 369

㉓ 代 理 人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エチレンの末端官能化低分子量ポリマー

2. 特許請求の範囲

1. 式 ;



[式中、Rは炭素数約20～約500の平均鎖長と1.04～1.20の多分散度とを有するポリエチレンラジカルを表し；R₁は炭素数2～約20の飽和炭化水素ラジカルを表し；Xはヒドロキシル、エステル、ホスフェートまたはホスファイト基以外の官能基を表す]

によって示されることを特徴とする組成物。

2. Xがハロゲンラジカルを表す請求項1記載の組成物。

3. Xがアルカノールアミンラジカルを表す請求項1記載の組成物。

4. Xがカルボキシルラジカルを表す請求項1記載の組成物。

5. Xがチオールラジカルを表す請求項1記載の組成物。

6. Xがアミンラジカルを表す請求項1記載の組成物。

7. Xが四級化アミンラジカルを表す請求項1記載の組成物。

8. Xがアミドラジカルを表す請求項1記載の組成物。

9. Xが四級化ジアルキルアミンラジカルを表す請求項1記載の組成物。

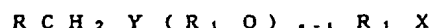
10. Xがアミノキシドラジカルを表す請求項1記載の組成物。

11. Xがシリルラジカルを表す請求項1記載の組成物。

12. Xがトリアルキルシロキシルラジカルを表す請求項1記載の組成物。

13. Xがトリアルコキシシロキシルラジカルを表す請求項1記載の組成物。

14. 式 ;



[式中、Rは炭素数約20～約500の平均鎖長と1.04～1.20の多分散度とを有するポリエチレンラジカルを表し；R₁は炭素数2～約20の飽和炭化水素ラジカルを表し；Xはヒドロキシル基以外の官能基を表し；Yは酸素または硫黄を表し；nは2～約100の数を表す]で示されることを特徴とする組成物。

15. Xがハロゲンラジカルを表す請求項14記載の組成物。

16. Xがアルカノールアミンラジカルを表す請求項14記載の組成物。

17. Xがカルボキシルラジカルを表す請求項14記載の組成物。

18. Xがチオールラジカルを表す請求項14記載の組成物。

19. Xがアミンラジカルを表す請求項14記載の組成物。

20. Xが四級化アミンラジカルを表す請求項14記載の組成物。

21. Xがアミドラジカルを表す請求項14記載の

と1.04～1.20の多分散度を有するエチレン/ α -オレフィンコポリマーラジカルを表し；R₁は炭素数2～約20の飽和炭化水素ラジカルを表し；Xはヒドロキシル基以外の官能基を表し；Yは酸素または硫黄を表し；nは2～約100の数を表し；mは0または1を表す]

によって示されることを特徴とする組成物。

31. Yが酸素である請求項30記載の組成物。

32. Yが硫黄である請求項30記載の組成物。

33. mが0である請求項31記載の組成物。

34. mが1である請求項31記載の組成物。

35. Xがハロゲンラジカルを表す請求項32記載の組成物。

36. Xがアルカノールアミンラジカルを表す請求項33記載の組成物。

37. Xがカルボキシルラジカルを表す請求項33記載の組成物。

38. Xがチオールラジカルを表す請求項33記載の組成物。

組成物。

22. Xが四級化ジアルキルアミンラジカルを表す請求項14記載の組成物。

23. Xがアミノキシドラジカルを表す請求項14記載の組成物。

24. Xがシリルラジカルを表す請求項14記載の組成物。

25. Xがトリアルキルシロキシルラジカルを表す請求項14記載の組成物。

26. Xがトリアルコキシシロキシルラジカルを表す請求項14記載の組成物。

27. Xがエステルラジカルを表す請求項14記載の組成物。

28. Xがホスフェートラジカルを表す請求項14記載の組成物。

29. Xがホスファイトラジカルを表す請求項14記載の組成物。

30. 式：



[式中、Rは炭素数約20～約500の平均鎖長

39. Xがアミンラジカルを表す請求項33記載の組成物。

40. Xが四級化アミンラジカルを表す請求項33記載の組成物。

41. Xがアミドラジカルを表す請求項33記載の組成物。

42. Xが四級化ジアルキルアミンラジカルを表す請求項33記載の組成物。

43. Xがアミノキシドラジカルを表す請求項33記載の組成物。

44. Xがシリルラジカルを表す請求項33記載の組成物。

45. Xがトリアルキルシロキシルラジカルを表す請求項33記載の組成物。

46. Xがトリアルコキシシロキシルラジカルを表す請求項33記載の組成物。

47. Xがエステルラジカルを表す請求項33記載の組成物。

48. Xがホスフェートラジカルを表す請求項33記載の組成物。

49. Xがホスファイトラジカルを表す請求項33記載の組成物。
50. Xがハロゲンラジカルを表す請求項34記載の組成物。
51. Xがアルカノールアミンラジカルを表す請求項34記載の組成物。
52. Xがカルボキシルラジカルを表す請求項34記載の組成物。
53. Xがチオールラジカルを表す請求項34記載の組成物。
54. Xがアミンラジカルを表す請求項34記載の組成物。
55. Xが四級化アミンラジカルを表す請求項34記載の組成物。
56. Xがアミドラジカルを表す請求項34記載の組成物。
57. Xが四級化ジアルキルアミンラジカルを表す請求項34記載の組成物。
58. Xがアミノキシドラジカルを表す請求項34記載の組成物。
59. Xがシリルラジカルを表す請求項34記載の組成物。
60. Xがトリアルキルシロキシルラジカルを表す請求項34記載の組成物。
61. Xがトリアルコキシシロキシルラジカルを表す請求項34記載の組成物。
62. Xがエステルラジカルを表す請求項34記載の組成物。
63. Xがホスフェートラジカルを表す請求項34記載の組成物。
64. Xがホスファイトラジカルを表す請求項34記載の組成物。
65. mが0である請求項32記載の組成物。
66. mが1である請求項32記載の組成物。
67. Xがハロゲンラジカルを表す請求項65記載の組成物。
68. Xがアルカノールアミンラジカルを表す請求項65記載の組成物。
69. Xがカルボキシルラジカルを表す請求項65記載の組成物。
70. Xがチオールラジカルを表す請求項65記載の組成物。
71. Xがアミンラジカルを表す請求項65記載の組成物。
72. Xが四級化アミンラジカルを表す請求項65記載の組成物。
73. Xがアミドラジカルを表す請求項65記載の組成物。
74. Xが四級化ジアルキルアミンラジカルを表す請求項65記載の組成物。
75. Xがアミノキシドラジカルを表す請求項65記載の組成物。
76. Xがシリルラジカルを表す請求項65記載の組成物。
77. Xがトリアルキルシロキシルラジカルを表す請求項65記載の組成物。
78. Xがトリアルコキシシロキシルラジカルを表す請求項65記載の組成物。
79. Xがエステルラジカルを表す請求項65記載の組成物。
80. Xがホスフェートラジカルを表す請求項65記載の組成物。
81. Xがホスファイトラジカルを表す請求項65記載の組成物。
82. Xがハロゲンラジカルを表す請求項66記載の組成物。
83. Xがアルカノールアミンラジカルを表す請求項66記載の組成物。
84. Xがカルボキシルラジカルを表す請求項66記載の組成物。
85. Xがチオールラジカルを表す請求項66記載の組成物。
86. Xがアミンラジカルを表す請求項66記載の組成物。
87. Xが四級化アミンラジカルを表す請求項66記載の組成物。
88. Xがアミドラジカルを表す請求項66記載の組成物。
89. Xが四級化ジアルキルアミンラジカルを表す請求項66記載の組成物。

90. Xがアミノキシドラジカルを表す請求項66記載の組成物。

91. Xがシリルラジカルを表す請求項66記載の組成物。

92. Xがトリアルキルシロキシルラジカルを表す請求項66記載の組成物。

93. Xがトリアルコキシシロキシルラジカルを表す請求項66記載の組成物。

94. Xがエステルラジカルを表す請求項66記載の組成物。

95. Xがホスフェートラジカルを表す請求項66記載の組成物。

96. Xがホスファイトラジカルを表す請求項66記載の組成物。

97. 1.04~1.20の多分散度と、ハロゲン、アルカノールアミン、カルボキシル、チオール、アミノ、四級化アミン、アミド、四級化ジアルキルアミン、アミノキシド、シリル、シロキシル及びアルコキシシロキシルラジカルから成る群から選択した単一の官能性末端ラジカルを有することを

特徴とするポリエチレン。

98. 1.04~1.20の多分散度と、ハロゲン、ホスフェート、ホスファイト、アルカノールアミン、カルボキシル、エステル、チオール、アミノ、四級化アミン、アミド、四級化ジアルキルアミン、アミノキシド、シリル、シロキシル及びアルコキシシロキシルラジカルから成る群から選択した単一の官能性末端ラジカルを有することを特徴とするエチレン/α-オレフィンコポリマー。

99. 1.04~1.20の多分散度と、ハロゲン、ホスフェート、ホスファイト、アルカノールアミン、カルボキシル、エステル、チオール、アミノ、四級化アミン、アミド、四級化ジアルキルアミン、アミノキシド、シリル、シロキシル及びアルコキシシロキシルラジカルから成る群から選択した単一の官能性末端ラジカルを有することを特徴とするアルコキシ化ポリエチレン。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、約 300~約 7500の分子量と非常に狭

い分子量分布（すなわち、低い多分散性）とを特徴とする、末端官能化された低分子量の固体ろう状ポリマーと、末端官能化された低分子量の固体ろう状アルコキシ化ポリマーとに関する。末端官能化ポリマーは離型剤、プラスチック添加剤、潤滑剤、粘度改質剤として、接着剤、インキ、化粧品及び塗料の配合成分としてならびに中間体としての有用性を有している。

特に、本発明は末端官能化された、低分子量ポリエチレン及びエチレンとα-オレフィンとのコポリマーに関する。

〔従来技術および発明が解決しようとする課題〕

一般に、本発明の末端官能化ポリマーに関連する3種類の組成物が存在する。このような組成物は、(a) 酸化ポリエチレン、(b) 低分子量ポリエチレンおよび(c) 末端官能化アルカンである。

酸化ポリエチレンはポリエチレン鎖上にランダムに分布した多様な官能基を有する。これとは対照的に、本発明のポリエチレンとエチレン/α-オレフィンコポリマーは単一末端官能基を備えた

炭化水素鎖またはアルコキシ化炭化水素鎖を有する。

低分子量ポリエチレンは鎖上に官能基を有しないので、本発明のポリエチレンとは異なる。

ある種の末端官能化アルカン、例えばオクタデシルブロマイド、ヘキサデシルジエタノールアミン、エイコサン酸、ベヘン酸は文献に十分に詳述されているが、多分散性の低いことを特徴とする種々な鎖長の末端官能性ポリエチレン同士の混合物またはエチレン/α-オレフィンコポリマー同士の混合物である末端官能化ポリエチレンと末端官能化エチレン/α-オレフィンコポリマーの例は挙げられていない。従って、本発明の固体末端官能化ポリマーは平均長さが炭素数約 20~約 500である炭素鎖の分布を有し、分子量約 300~約 7500及び多分散度 1.04~1.20を有する。さらに、文献の末端官能化アルカンは限定された有限の炭素鎖を有するが、本発明の末端官能化ポリマーは末端官能化アルカンの混合物から成り、平均炭素数は上述のように約 20~約 500である。さらに、

文献の末端官能化アルカンは単一化合物であるが、本発明の末端官能化ポリマーは炭素鎖長が異なるが狭い分子量分布内の一連の末端官能化ポリマーから成る。従って、文献の末端官能化アルカンは特定の物理的性質すなわち特定の融点、凝固点、針入度等を有するが、本発明の末端官能化ポリマーの物理的性質は平均炭素鎖長を変えることによって変化する。

さらに、第一級アルコールの種々の誘導体が製造可能であることも公知である。すなわち酸、エステル、ハライド、サルフェート、スルホネート等も当業者に公知の方法によって製造することができるが、このような誘導体は最大炭素数30を有する特定の低分子量第一級アルカノールから製造されていた。しかし、本発明の組成物の製造に用いるポリマーアルコール出発物質は、低分子量第一級アルコールに比べて特殊な処理と反応条件を必要とする。本発明の化合物の製造に用いるポリマーアルコール出発物質の特に低い溶解性と高い融点特性とを得るためには、特殊な処理と特殊な

反応条件とを必要とする。

本発明の第一級ポリエチレンアルコール出発物質をエステル化またはエトキシ化して、ヒドロキシエーテルポリマーを形成できることが開示されている。また、ある種のポリエチレンアルコール出発物質に硫酸化、スルホン化を行ってサルフェート、スルホネートを形成できること、及びアミン化を行ってアミン、四級化可能なアミン誘導体を形成できることも開示されているが、末端官能化ポリエチレンの製造方法は実際に開示されておらず、エチレン/α-オレフィンコポリマーアルコール反応に関するこのような開示は存在しない。

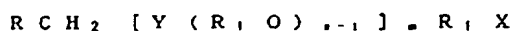
〔課題を解決するための手段〕

本発明によると、ある種の低分子量ポリエチレンアルコールとエチレン/α-オレフィンアルコール及びある種の低分子量オキシアルキル化ポリエチレンアルコールとエチレン/α-オレフィンアルコールがアルコールのヒドロキシル基またはオキシアルキル化アルコールのヒドロキシル基と

置換する官能基を導入することによって新規で有用な、末端官能化ポリマーに転化できることが判明した。

〔実施例〕

本発明の新規で有用な組成物は次式：



〔式中、Rはポリエチレンまたはエチレンとエチレンに共重合可能なα-オレフィンとのコポリマーであって、炭素数約20～約500の平均鎖長の直鎖または分枝鎖の飽和炭化水素ラジカルを表し、；

R₁は炭素数2～約20の直鎖または分枝鎖の飽和炭化水素ラジカルを表し；

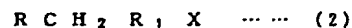
Xはヒドロキシル基以外の官能基を表し、m=0であり、Rがポリエチレンである場合に、エステル、ホスフェートまたはホスファイト基以外の官能基を表し；

Yは酸素または硫黄を表し；

nは2～約100の数を表し；

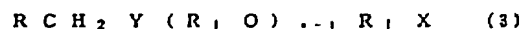
mは0または1を表し；

mが0を表すときに、本発明の組成物は式：



を有し、

mが1を表すときに、本発明の組成物は式：



を有する〕

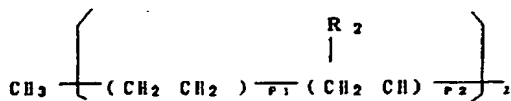
によって示される。

本発明の末端官能化ポリマーは1.04～1.20の低い多分散度を明らかに特徴とする。「多分散度」とは、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比である。従って、平均鎖長から最も大きく変化する炭化水素鎖は最低の割合で存在する。

ここで用いる「官能基」なる用語すなわち、式(1)、(2)および(3)で用いる「X」はアルコール出発物質のヒドロキシル基と、またはnが2以上でありm=1の場合にはオキシアルキル化アルコールのヒドロキシル基と、エーテル結合を開裂することなく、置換しうる基を意味する。

さらに詳しくは、上記式(1)、(2)および(3)において：

R は炭素数約20～約500の平均鎖長を有する直鎖または分枝鎖飽和炭化水素ラジカル、例えば、



[P₁ は 1～約500 の数を表し；

P₂ は 1～約50の数を表し；

R₂ は水素または炭素数 1～約20の飽和または不飽和炭化水素ラジカルを表し；

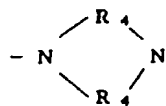
Z は10～約500 の数を表す]

を表す。

従って、R は低分子量ポリエチレンまたはエチレンとエチレンに共重合可能なα-オレフィンとのランダムコポリマーまたはそれらのブロックコポリマーであって、直鎖または分枝鎖ポリアルキレン鎖を表す。エチレンと共重合可能な、典型的なα-オレフィンには、プロペン、ブテン、ヘキセン、オクテン、オクタデセン及びこれらの混合物がある。

R₂ は炭素数 2～約20の直鎖または分枝鎖の飽

脂族、芳香族または脂環式炭化水素ラジカルを適当に表す)；アシルオキシル(−O C O R₃)；カルボキシル(−C O O H)；カルボアルコキシル(−C O O R₃)；アルコキシル(−O R₃)とその誘導体；アシルアミド(−N H · O C · R₃ 2)；−N (R₂)₂、例えばジアルキルアミノ等；アミド(−C O O N R₃)；N含有3～6員複素環式基、例えば−N \bigcirc R₄ または



(R₄ は酸素を含む炭化水素基、例えば−CH₂−、−CH₂CH₂−、−O−CH₂−を表す)；N[(CH₂CH₂O)_z]H；N[(CH₂CH₂)_z]H、−CH=CH₂；−O C (−O) (CH₂)_z CH=CH₂；−S R₂、例えばS-アルキル、S-アリール、S-シクロアルキル等；−P (R₃)₂、−S O₂ (N (R₃)₂)₂；−H N S O₃ R₃；−O₂ S N (R₃)₂；−S O₂ R₃；シリル(S i

和炭化水素ラジカル、例えば−CH₂−CH₂−または−CH₂−CH−、−(CH₂)₁₈−、 $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ -(\text{CH}_2)_{20}- \end{array}$ 等を表す。

X は官能基を表わし、例えば−C l、−B r、−Fのようなハロゲン、ニトロ；ニトロソ(−N O)；イソニトロソ(−N : O H)；シアノ；シアネート(−O C N)；ホスフェート；ホスファイト；ホスホ(−P O₂)；ホスホノ(−O P (O H)₂)；ホスフィノ(−P H₂)；スルホ(−S O₃ H)；アミノ(−N H₂)；スルファミド(−S O₂ (N H₂)₂)；スルファミノ(−H N S O₃ H)；アミノオキシド(−N R₃ → O)；スルファミル(−O₂ S N H₂)；サルフェート；サルファイト；スルフィノ(−S O₂ H)；カルボネート；チオシアノ(−S C N)；チオール(−S H)；クロレート；クロライト；メルカプト等を表す。

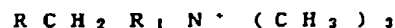
X はまたアシル(−O C R₃) (R₃ は水素、

(R₃)₃)；トリアルキルシロキシル(−O S i (R₃)₃)；トリアルコキシシロキシル(−O S i (O R₃)₃)を表す。

適当である場合には、化合物を四級化剤と反応させて、第四級アンモニウム塩、スルホニウム塩またはホスホニウム塩を例えば次のように



↓



C l[−]

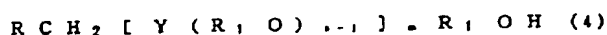
形成することができる。

本発明の末端官能化ポリマー組成物は約300～7500の数平均分子量を有する。炭素鎖の75%より多くが末端官能化基を有する。炭素鎖の85%以上が末端官能化基を有するのが好ましい。

一般に、本発明の新規な組成物はペトロライトコーポレーション(Petrolite Corporation)のペトロライトスペシャルティポリマーズグループ(Petrolite Specialty Polymers Group)から入手可能なユニリン(Unilin、登録商標)ア

ルコールとユニソックス (Unihox、登録商標) オキシアルキル化アルコールの化学的変性によって製造される。

本発明によって製造される組成物の出発物質として用いられるアルコールは、オキシアルキル化されている、いかに拘らず、平均炭素数約20～約500の種々の炭素鎖長すなわち平均鎖長が炭素数約20～約500である第一級アルコールの混合物である。この混合物の中、炭素鎖の少なくとも75%はアルコールであり、残部はアルカンから成る。この混合物は1.04～1.20の多分散度を有し、アルコールは次の一般式：



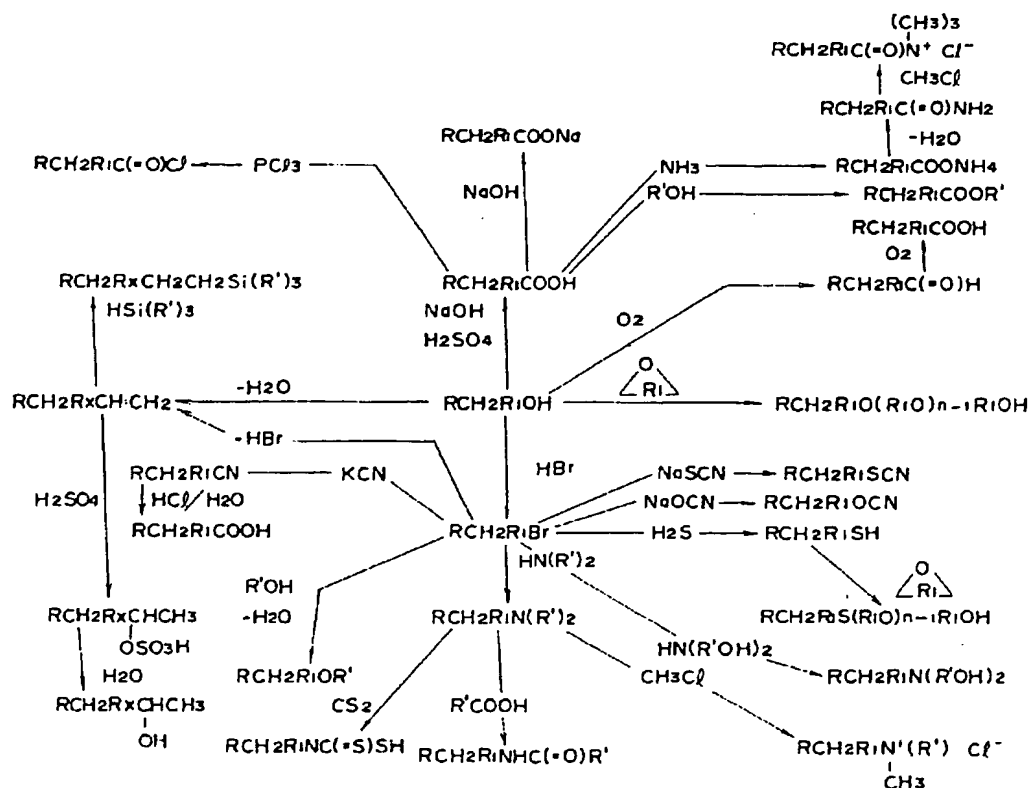
[式中、R、Y、R₁、nおよびmは上記の式(1)で定義した通りである]

によって示される。

一般に、本発明の末端官能化ポリマーはポリマー系、第一級アルコールまたはオキシアルキル化アルコールまたは対応するチオール化合物に対して当該技術分野で公知の反応、例えばハロゲン化、

酸化、酸化とそれに続くエステル化、ニトロ化、スルホン化等を行うことによって製造される。しかし、アルコールの末端官能化を生ずる反応は低級第一級アルコールの公知の反応の単なる延長ではない。例えば、先行技術の低分子量アルコールは液体または低融点固体である。これらは多くの一般的な有機溶媒に対して実質的な溶解度を有する。あるものは水にさえも可溶である。これとは著しく対照的に、本発明の新規な化合物の製造に用いられるポリマーアルコール出発物質とチオール出発物質は約70℃から約130℃またはそれ以上の融点を有する固体である。ポリエチレンアルコールは水または有機溶媒に殆んど溶解しない。低分子量第一級アルコールとは異なり、ここに述べる出発物質を約60℃未満の温度で反応させることは不可能である。

第1表は式(4)の出発物質から製造可能である多くの新規な誘導体の説明図である：



第1表において、酸またはアルコール系反応剤中のR'は出発アルコールのR及びR₁とは区別して用いられている。R'は脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式の基を表す。さらに、R_xはR₁から-CH₂-CH₂-を減じた基を表すのに用いられる；例えば

R₁ = -CH₂-CH₂-CH₂-であるときに

R_x = -CH₂-である。

次の実施例は本発明を実施するための最良の手段を含めて、本発明の特定の実施例を説明するが、これらの実施例が説明のみのものであり、本発明がこれらによって限定されないことは理解されよう。

[実施例]

実施例1

(ポリエチレン臭化物の合成)

ガラスで内張りした反応器に、数平均分子量700のユニリン第一級アルコール100部を加えた。140℃までの熱を加えてアルコールを溶解し、HBrガス約40部を反応器に加え、内容物を2時

間、水層を廃棄した。有機層を水50部で1回洗浄した。トルエンを真空蒸留して、目的生成物を得た。

エチレン/α-オレフィンコポリマーアルコールに同じ反応を実施した場合には対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

同様に、ポリエチレンチオールまたはエチレン/α-オレフィンチオールを使用した場合には、チオールの対応する誘導体が得られるものと考えられる。

実施例3

(ポリエチレンジエチルアミンの合成)

実施例1で製造したポリエチレン臭化物(M_n = 752) 100部、トルエン 100部及びジエチルアミン20部を加圧反応器に加え、内容物を130℃に加熱した。混合物を130℃において8時間攪拌した。混合物を100℃に冷却し、NaOH 20部と水 100部を含む溶液を反応器に加えた。130℃において20分間攪拌した後、水層を取り出して廃棄した。有機層を水 100部で洗浄した。有機層からト

間攪拌した。溶融生成物を水、Na₂CO₃水溶液及び水で連続的に洗浄して、目的のポリエチレン臭化物を得た。生成物は¹³C NMRと、GC/MS(ガスクロマトグラフ/マススペクトラ)によって確認した。

エチレン/α-オレフィンコポリマーアルコールに同じ反応を実施した場合には対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

同様に、ポリエチレンチオールまたはエチレン/α-オレフィンチオールを使用した場合には、チオールの対応する誘導体が得られるものと考えられる。

実施例2

(ポリエチレンヨウ化物の合成)

三つ口ガラスフラスコに、ポリエチレンアルコール(M_n = 425) 100部と三ヨウ化リン40部とを加えた。フラスコを110℃に加熱してアルコールを溶解し、内容物を2時間攪拌した。次に内容物をトルエン 100部で希釈した。水 100部をフラスコ中に細心に供給した。二相混合物を15分間攪拌

トルエンを真空蒸留することによって目的生成物が得られた。

同じ反応をエチレン/α-オレフィンコポリマー臭化物に実施した場合には対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

実施例4

(ポリエチレンカルボン酸の合成)

反応器に、市販のポリエチレンアルコール(M_n = 420、純度80%) 200部、NaOHペレット27部を加えた。反応器をオイルバブラーに連結し、大気圧において反応を開始させた。反応の進行をH₂ガスの発生によってモニターした。反応器を300℃に加熱し、混合物を機械的攪拌機によって攪拌した。内容物が溶解するや否やH₂の激しい発生が認められた。3時間後に、H₂の発生は実質的に停止した。反応器内部を120℃に冷却し、トルエン 150部を反応器に導入した。濃H₂SO₄ 20ccも反応器に加えた。混合物を120℃において1時間攪拌し、フィルクーバッグに通して濾過した。有機層を水で洗浄し、有機層から

溶媒を真空ストリッピングすることによって分離した。 ^{13}C NMRデータによると、実質的に全てのアルコールが酸官能性に転化していた。

同じ反応をエチレン/ α -オレフィンコポリマーアルコールに実施した場合に対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

実施例5

(ポリエチレン塩化物の合成)

三つ口フラスコに、ポリエチレンアルコール ($M_n = 425$) 100部を加えた。フラスコを140℃に加熱し、攪拌しながらHClガスを溶融アルコールに通してバブルさせた。2時間後にHClガス供給口を閉じ、トルエン 150部をフラスコに加え、溶液温度を110℃に調節した。有機層を H_2O で2回洗浄して、生成物から遊離HClを除去した。有機層からトルエンを真空ストリッピングすることによって目的のポリエチレン塩化物を得た。 ^{13}C NMRデータによると、アルコールから目的クロライドへの転化率は>95%であった。

ルアミン官能性生成物への完全な転化を示した。

同じ反応をエチレン/ α -オレフィンコポリマープロマイドに実施した場合に対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

実施例7

(エトキシ化ポリエチレンアルコールの合成)

反応器に、ポリエチレンアルコール 100部と水素化ナトリウム 7部とを加えた。反応器を140℃に加熱してアルコールを溶融し、内容物を攪拌した。反応器にエチレンオキシド50部を1時間にわたって加えた。溶融した反応器内容物をフィルターバッグに通して濾過することによって目的生成物を得た。

同じ反応をエチレン/ α -オレフィンコポリマーアルコールに実施した場合に対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

同様に、ポリエチレンチオールまたはエチレン/ α -オレフィンチオールを使用した場合には、対応するチオール誘導体が得られるものと考えられる。

同じ反応をエチレン/ α -オレフィンコポリマーアルコールに実施した場合に対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

同様に、ポリエチレンチオールまたはエチレン/ α -オレフィンチオールを使用した場合には、対応するチオールの誘導体が得られるものと考えられる。

実施例6

(ポリエチレンジエタノールアミンの合成)

反応器に、ポリエチレン臭化物(実施例1参照) 100部、ジエタノールアミン42部及び Na_2CO_3 16部を加えた。密閉系中で140~150℃において内容物を4時間攪拌した。次に、内容物を110℃に冷却し、トルエン 100部と水 100部とをフラスコに加えた。混合物を110℃において1時間攪拌した。次に攪拌を停止し、水層を分離して廃棄した。有機層をNaClの20%水溶液で洗浄した。有機層からの溶媒の真空ストリッピングによって、目的生成物が得られた。生成物の ^{13}C NMRスペクトルは、出発臭化物からジエタノール

実施例8

(エトキシ化ポリエチレンアルコールの臭化物の合成)

実施例7のエトキシ化ポリエチレンアルコールを、実施例1の方法で、HBrガスと反応させてエトキシ化アルコールの臭化物誘導体を得た。

同じ反応をエチレン/ α -オレフィンコポリマーアルコールに実施した場合に対応するコポリマー誘導体が得られるものと考えられる。

同様にポリエチレンチオールまたはエチレン/ α -オレフィンチオールを使用した場合には対応するチオールの誘導体が得られるものと考えられる。

実施例9

(ポリエチレンチオールの合成)

等モル量のポリエチレン臭化物と NaSH とを相間移動触媒の存在下で反応させて、チオール誘導体を得た。

実施例10

(エトキシ化ポリエチレンチオールの合成)

第 2 表

末端官能性ポリエチレンの物理的性質

	実施例4	実施例1	実施例3	実施例6
粘度、CPS、98.9℃、ASTM D-3230	10.5	6.6	9.0	2.0
色、ASTM D-1500	0.5+	4.0	3.0	——
凝固点、℃、ASTM D-938	82	77	74	78
融点、℃、ASTM D-127	90	84	82	88
針入度、DMM、ASTM D-1321				
25℃での測定値	2.5	23	28	12.5
69℃での測定値	53	>300	>300	——
数平均分子量	436	482	468	492

実施例7の方法に従って、ポリエチレンチオールをエチレンオキサイドと同様に反応させて、エトキシ化ポリエチレンチオールを得た。

同じ反応をエチレン/ α -オレフィンコポリマーアルコールに実施した場合には、対応するコポリマー誘導体を得られるものと考えられる。

同様に、ポリエチレンチオールまたはエチレン/ α -オレフィンチオールを使用した場合には、対応するチオール誘導体を得られるものと考えられる。

実施例1、3、4および6のポリエチレンの物理的性質は第2表に示す。

第1図は融点と末端官能性との関係を示す図である。

第1図から明らかであるように、末端官能化ポリエチレンの融点は官能基を変えることによって変化する。

第2図は針入度と末端官能性との関係を示す図である。

針入度は低分子量ポリエチレンの柔軟性の尺度である。針入度が大きければ大きいほど、ポリエチレンの柔軟性が大きくなる。第2図から明らかなように、低分子量ポリエチレンの針入度は末端官能基を変えることによって変化する。

第3図はポリエチレン臭化物のガスクロマトグラフを示す図である。

末端官能性ポリエチレンの独特の組成物は第3図のようなガスクロマトグラフによって最も良く説明することができる。

第3図は2種類のピーク群：「a」系列（長ピーク）と「b」系列（短ピーク）を示す。各系列のピークは2炭素数ずつ異なる。第3図の構造式

帰属は個々のピークの質量スペクトル（GC/M S）に基づくものである。末端官能性ポリエチレン類の量の定量は、官能性成分と非官能性成分との修正ピーク強度を比較することによって容易に実施可能である。鎖の約85%は末端官能基を有し、残りの15%は通常のアルカンであることが判明した。第3図に示すGCはポリエチレン誘導体に典型的なものである。エチレン/ α -オレフィンコポリマーのGCも同様である。試験したポリエチレン誘導体の全ては本質的に同じ炭素鎖長と炭素鎖分布とを有する。

以上では本発明の具体的な実施態様を特に詳しく述べてきたが、種々の他の変更も当業者に明らかであり、本発明の本質及び範囲から逸脱することなく、当業者によって容易に実施可能であることは理解されよう。従って、特許請求の範囲が上述の実施例および説明に限定されることを意図するわけではなく、むしろ特許請求の範囲がここに存在する特許可能な新規性を有する特徴の全てを包含すると共に本発明が属する技術分野の熟練し

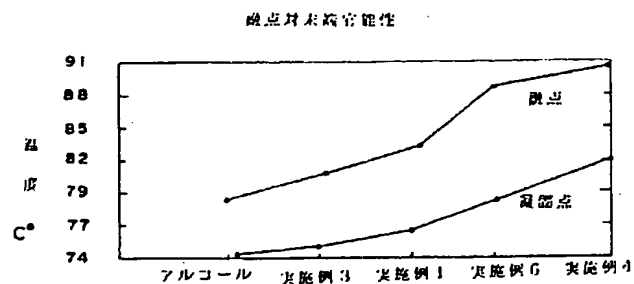
た人が等価物として扱うような特徴の全てを含むものと解釈すべきであることを意図する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は融点と末端官能性との関係を示す図、

第2図は針入度と末端官能性との関係を示す図、

第3図はポリエチレン臭化物のガスクロマトグラフを示す図である。

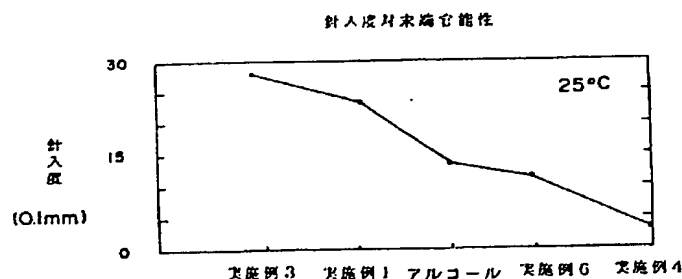


特許出願人 ベトロライト コーポレーション

代理人 井理士 伊 東 辰 雄

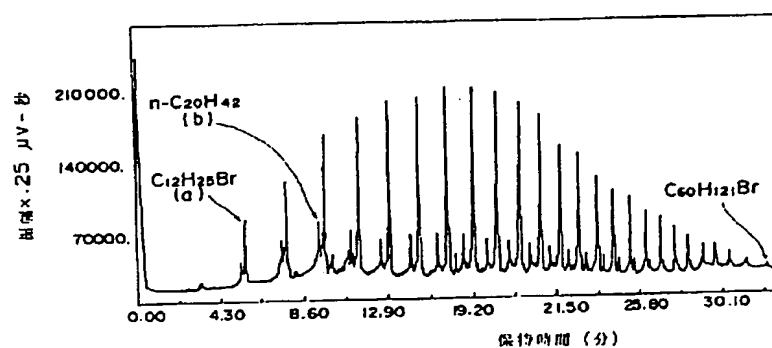
代理人 井理士 伊 東 哲 也

第 1 図



第 2 図

ポリエチレン臭化物のガスクロマトグラフ



第 3 図